

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-337414

(43)Date of publication of application : 24.12.1996

(51)Int.Cl.

C01B 33/44

(21)Application number : 08-078605

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO &lt;GE&gt;

(22)Date of filing : 01.04.1996

(72)Inventor : TAKEKOSHI TOHRU  
KHOURI FARID F  
CAMPBELL JOHN ROBERT  
JORDAN THERESE C  
DAI KEVIN H

(30)Priority

Priority number : 95 416112 Priority date : 03.04.1995 Priority country : US

(54) LAYERED MINERAL AND COMPOSITION COMPRISING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which is chemically stable and has high impact strength and high distortion temperature by incorporating layered minerals subjected to a cation exchange with a specific cation and organic substances.

SOLUTION: The specific cation is (a) at least one heteroaromatic cation comprising a positively charged organo-substituted heteroatom (e.g. an organo-substituted group of pyrrole) or (b) a cation having a bond order greater than one and at least one positively charged heteroatom which is not part of an aromatic ring with at least one bond (e.g. hexalkyl guanidinium salt). The layered minerals are, for example, kaolinite groups or the like. Also the organic substances are large ring and/or linear and/or branched polymers, such as large ring polycarbonates, polyesters or the like. The composition is produced by melt-blending/extruding the layered minerals with polymers. The content rate of the layered minerals is preferably about 20% or below, by weight, of the total composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-337414

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 B 33/44

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 1 B 33/44

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数47 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-78605

(22) 出願日 平成8年(1996)4月1日

(31) 優先権主張番号 08/416112

(32) 優先日 1995年4月3日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ  
GENERAL ELECTRIC CO  
MPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
クタデイ、リバーロード、1番

(72) 発明者 トール・タケコシ

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ  
ィア、ドロウムズ・ロード、171番

(72) 発明者 ファリド・フォウド・コウリ

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ  
トン・パーク、タマラック・レーン、6番

(74) 代理人 弁理士 生沼 徳二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状鉱物及びそれを含む組成物

(57) 【要約】

【課題】 新規のシリケート鉱物ならびにそれらを含  
有してなる組成物の提供。

【解決手段】 正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子  
を含んでなる少なくとも1種のヘテロ芳香族カチオン及  
び／又は1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個  
の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の  
正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンでカチ  
オン交換処理された新規シリケート鉱物及び該鉱物を含  
有してなる組成物が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 つぎのカチオン：

(a) 少なくとも1個の正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなるヘテロ芳香族カチオン；及び

(b) 1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオン；からなる群から選んだ少なくとも一種のカチオンでカチオン交換された層状鉱物。

【請求項2】 層状鉱物がカオリナイト群、モンモリロナイト群、イライト群又はそれらの組み合わせから構成される請求項1記載の層状鉱物。

【請求項3】 カオリナイト群がカオリナイト、ハロイサイト、ジッカイト又はナクライトを含んでなる請求項2記載の層状鉱物。

【請求項4】 モンモリロナイト群がモンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ヘクトライト又はサポナイトを含んでなる請求項2記載の層状鉱物。

【請求項5】 イライト群がハイドロマイカ、フェンジャイト、ブラマライト、グローコマイト又はセラドナイトを含んでなる請求項2記載の層状鉱物。

【請求項6】 層状鉱物がケニアイト、マガダイト、マスコバイト、ソーコナイト、パーミキュライト、ボルコンスコアイト、フィロフィリックス、雲母又はスメクタイトである請求項1記載の層状鉱物。

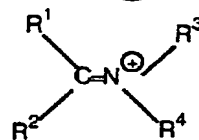
【請求項7】 (a) におけるカチオン及び (b) におけるカチオンがN、P、O及びSからなる群から選んだヘテロ原子を含んでなる請求項1記載の層状鉱物。

【請求項8】 少なくとも1個の正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなるヘテロ芳香族カチオンがピロール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、インドール、プリン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ピラジン、キノキサリン、キナゾリン、アクリジン、フェナジン、イミダゾピリジン又はジピリジルのオルガノ置換塩である請求項7記載の層状鉱物。

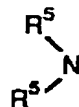
【請求項9】 オルガノ置換ヘテロ原子がC<sub>1-25</sub>脂肪族、脂環族又は芳香族基で置換されたものである請求項8記載の層状鉱物。【請求項10】 ヘテロ芳香族カチオンがN-C<sub>1-18</sub>ピリジニウムカチオンである請求項9記載の層状鉱物。

【請求項11】 1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンが式：

【化1】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立的に水素、C<sub>1-20</sub>アルキル基、芳香族基、置換ヘテロ原子、又は式：

【化2】

の基であり、R<sup>5</sup>は水素又はC<sub>1-10</sub>アルキル基であるか、又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>及びR<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>の少なくとも一組はそれらを連結している原子とともに4-10員の単環式又は二環式環を形成する)をもつものである請求項1記載の層状鉱物。

【請求項12】 芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンがグアニジン又はアミジンの塩である請求項11記載の層状鉱物。

【請求項13】 グアニジンの塩がヘキサアルキルグアニジニウム塩である請求項12記載の層状鉱物。

【請求項14】 つぎの成分：

(a) つぎのカチオン：

(i) 少なくとも1個の正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなるヘテロ芳香族カチオン；及び (i) 1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオン；からなる群から選んだ少なくとも一種のカチオンでカチオン交換された層状鉱物；及び

(b) 有機物系；を含んでなる組成物。

【請求項15】 層状鉱物がカオリナイト群、モンモリロナイト群又はイライト群から構成されるものである請求項14記載の組成物。

【請求項16】 カオリナイト群がカオリナイト、ハロイサイト、ジッカイト又はナクライトを含んでなる請求項15記載の組成物。

【請求項17】 モンモリロナイト群がモンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ヘクトライト又はサポナイトを含んでなる請求項15記載の組成物。

【請求項18】 イライト群がハイドロマイカ、フェンジャイト、ブラマライト、グローコマイト又はセラドナイトを含んでなる請求項15記載の組成物。

【請求項19】 層状鉱物がケニアイト、マガダイト、マスコバイト、ソーコナイト、パーミキュライト、ボルコンスコアイト、フィロフィリックス、雲母又はスメクタイトである請求項14記載の組成物。

【請求項20】 (a)におけるカチオン及び(b)におけるカチオンがN、P、O及びSからなる群から選んだヘテロ原子を含んでなる請求項14記載の組成物。

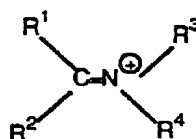
【請求項21】 少なくとも1個の正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなるヘテロ芳香族カチオンがピロール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、インドール、プリン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ピラジン、キノキサリン、キナゾリン、アクリジン、フェナジン、イミダゾピリジン又はジピリジルのオルガノ置換塩である請求項20記載の組成物。

【請求項22】 オルガノ置換ヘテロ原子がC<sub>1-25</sub>脂肪族、脂環族又は芳香族基で置換されたものである請求項21記載の組成物。

【請求項23】 ヘテロ芳香族カチオンがN-C<sub>10-18</sub>ピリジニウムカチオンである請求項23記載の組成物。

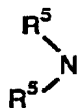
【請求項24】 1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンが式：

【化3】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立的に水素、C<sub>1-20</sub>アルキル基、芳香族基、置換ヘテロ原子、又は式：

【化4】



の基であり、R<sup>5</sup>は水素又はC<sub>1-10</sub>アルキル基であるか、又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>及びR<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>の少なくとも一組はそれらを連結している原子とともに4-10員の単環式又は二環式環を形成する)をもつものである請求項14記載の組成物。

【請求項25】 芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンがグアニジン又はアミジンの塩である請求項24記載の組成物。

【請求項26】 グアニジンの塩がヘキサアルキルグアニジニウム塩である請求項25記載の組成物。

【請求項27】 有機物系が大環状オリゴマー、線状重合体又は分枝状重合体を含んでなる請求項14記載の組成物。

【請求項28】 有機物系が大環状オリゴマーでありか

つ大環状ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテルポリカーボネートオリゴマー及びそれらから製造された配合物、組成物又は共オリゴマーからなる群から選定されたものである請求項27記載の組成物。

【請求項29】 有機物系が線状重合体又は分枝状重合体でありかつポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリアリーレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、ポリスチレン及びそれらから製造された配合物、組成物及び共重合体からなる群から選定されたものである請求項28記載の組成物。

【請求項30】 ポリエステルがポリ(1, 2-エチレンテレフタレート)、ポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1, 2-エチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレート)又はそれらから製造された共重合体である請求項29記載の組成物。

【請求項31】 ポリフェニレンエーテルが2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位又は2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位の単独重合体又はそれらから製造された共重合体である請求項29記載の組成物。

【請求項32】 ポリカーボネートがビスフェノールAポリカーボネートである請求項29記載の組成物。

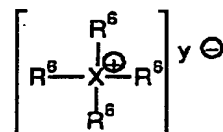
【請求項33】 組成物が石英、黒雲母、褐鉄鉱、水和雲母又は長石を含んでなる請求項14記載の組成物。

【請求項34】 請求項28記載の組成物の重合生成物である組成物。

【請求項35】 つぎの成分：

(a) 大環状オリゴマー；及び(b) 式：

【化5】



(式中、各R<sup>6</sup>は独立的に水素、C<sub>1-20</sub>アルキル基又は置換又は非置換芳香族基であるか又は2個のR<sup>6</sup>はそれらを連結している原子とともに4-12員の単環式又は二環式環を形成し得るものとし、XはN、P又はSでありそしてyはアニオンである)をもつカチオンでカチオン交換された層状鉱物；を含有してなる組成物。

【請求項36】 アニオンがCl又はBrである請求項35記載の組成物。

【請求項37】 大環状オリゴマーが大環状ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテルポリカーボネートオリゴマー及びそれらから製造された配合物、組成物及び共オ

リゴマーからなる群から選定される請求項35記載の組成物。

【請求項38】 ポリエステルがポリ(1, 2-エチレンテレフタレート)、ポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1, 2-エチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレート)及びそれらの共重合体である請求項37記載の組成物。

【請求項39】 ポリフェニレンエーテルが2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位又は2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位の単独重合体及びそれらの共重合体である請求項37記載の組成物。

【請求項40】 ポリカーボネートがビスフェノールAポリカーボネートである請求項37記載の組成物。

【請求項41】 層状鉱物がカオリナイト群、モンモリロナイト群又はイライト群から構成されるものである請求項35記載の組成物。

【請求項42】 カオリナイト群がカオリナイト、ハロイサイト、ジッカイト又はナクライトを含んでなる請求項41記載の組成物。

【請求項43】 モンモリロナイト群がモンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ヘクトライト又はサポナイトを含んでなる請求項41記載の組成物。

【請求項44】 イライト群がハイドロマイカ、フェンジャイト、ブラマライト、グローコマイト又はセラドナイトを含んでなる請求項41記載の組成物。

【請求項45】 層状鉱物がケニアイト、マガダイト、マスコバイト、ソーコナイト、パーミキュライト、ボルコンスコアイト、フィロフィリックス、雲母又はスメクタイトである請求項35記載の組成物。

【請求項46】 重合触媒を、(a) 大環状オリゴマー；及び(b) 層状鉱物；の混合物に添加する工程を含んでなる層状鉱物及び重合された有機物系を含有する組成物の製造法。

【請求項47】 請求項35記載の組成物の重合生成物である組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規シリケート鉱物ならびにそれらを含有してなる組成物に関する。特に本発明は、正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなる少なくとも1個のヘテロ芳香族カチオン及び／又は1より大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンでカチオン交換された層状鉱物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 たとえばポリカーボネート、ポリエステル及びポリフェニレンエーテルを含んでなる組成物はエンジニアリング熱可塑性プラスチックのきわめて貴重な

一群を構成する。これらは化学的、物理的及び電気的性質の独特の組み合わせを特徴とする。たとえば、これらは化学的に安定でありかつ一般に高い衝撃強さを示す。

【0003】 それらの特徴的な性質を保有しながら、より高い加熱歪み温度をもつ重合体組成物を製造することについての関心が増大しつつある。特に、ポリカーボネート、ポリエステル及びポリフェニレンエーテル組成物は、たとえばしばしば高温に暴露される商業的用途に慣用的に使用されるので、増大した加熱歪み温度をもつことが要求される。さらに、重合体組成物の性質を改善するために、たとえば充填剤をこれらの重合体組成物に添加することが検討されてきた。

【0004】 したがって、本発明は組成物の成分として使用され得る新規層状鉱物及び低粘度の大環状オリゴマーから製造される新規組成物の発見に基づくものである。重合体状ナノ複合体の製造についての研究はすでに開示されている。国際特許出願WO94/11430号明細書には、2種の必須成分をもつナノ複合体が記載され、これら2種の必須成分は $\gamma$ 相ポリアミド及び第四級アンモニウムカチオンで処理される層状及び微小繊維状無機物質である。

【0005】 層状シリケートを含有する複合物質の製造についてはさらに別の研究がなされている。米国特許第4,889,885号明細書には、自動車用部材、航空機用部材及び建築用部材に使用するに適する高い機械的強度及び耐熱性をもつ複合物質が記載されている。本発明は、特に正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなる少なくとも1個のヘテロ芳香族カチオン及び／又は1より大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンでカチオン交換された新規層状物質、及びそれから製造された組成物を意図する点で、上述した従来の提案からは明確に区別し得るものである。さらに、本発明は低粘度大環状オリゴマーから製造された新規組成物も意図するものである。

【0006】

【発明の概要】 本発明の第一の形態は、つぎのカチオン：

(a) 少なくとも1個の正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなるヘテロ芳香族カチオン；及び

(b) 1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオン；からなる群から選んだ少なくとも一種のカチオンでカチオン交換された新規層状鉱物にある。

【0007】 本発明の第二の形態は大環状及び／又は線状及び／又は分枝状重合体のいずれかである少なくとも一種の有機物系及び上記(a)及び(b)に述べたカチオンの少なくとも一種でカチオン交換された前記の層状鉱物を含有してなる組成物にある。本発明の第三の形態

は大環状オリゴマー及びオニウム化合物でカチオン交換された層状鉱物を含有してなる組成物にある。

【0008】本発明の第四の形態は大環状オリゴマーを層状鉱物の存在下に重合することによる重合体の製造法にある。本発明の第五の形態は大環状オリゴマー組成物の重合生成物にある。本発明において述べる組成物は

(a) 及び (b) に述べたカチオンでカチオン交換された層状鉱物を含有することがしばしば好ましい。というのは、かゝる組成物はそれらの弾性率の増加によって示されるごときそれらの剛性の改善及び／又はそれらの分子量によって示されるごときそれらの安定性の改善を予想を超えて達成するからである。それに加えて、重合体及び層状鉱物を配合処理した後に得られる組成物は、ナノ複合体（本発明において有機物系及びその中に分散された層状鉱物（クレイ）成分を有しかつその層状鉱物が少なくとも一次元においてナノメートル規模の大きさをもつものとして定義される）と称し得るものである。

【0009】

【発明の詳細な開示】本発明において使用される層状鉱物に関しては、それらが上述したカチオン及び／又はオニウム化合物でカチオン交換し得るものであること以外に何等制限はない。本発明において使用し得るかゝる層状鉱物の代表的な例はカオリナイト群及びモンモリロナイト群のものを包含する。前者の群はカオリナイト、ハロサイト、ジッカイト、ナクライト等を包含し得る。後者の群はモンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト等を包含し得る。ハイドロマイカ、フェンジャイト、ブラマライト、グローコマイト、セラドナイト等を包含し得るイライト群の鉱物を使用することも本発明の範囲内である。さらに、ケニアイト、マガダイト、マスコバイト、ソーコナイト、バーミキュライト、ホルコンスコアイトを包含する層状鉱物ならびにフィロフィリックス、雲母又はスメクタイトとして分類される任意の鉱物も本発明において使用し得る。ただし、これらの場合にも、これらの鉱物は上述したごとくカチオン交換し得るものであることを条件とする。

【0010】さらにまた、層状複水酸化物として分類される層状鉱物ならびに上述したカチオン及びオニウム化合物と接触する際に膨脹し得るという条件でそれらの層上にほとんど又は全く電荷をもたない層状鉱物を包含することも本発明の範囲内である。しかしながら、多くの場合に好ましい層状鉱物は、マスコバイト、バーミキュライト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト及びモンモリロナイトのようなしばしば2:1層状シリケート鉱物と呼ばれるものを包含する。モンモリロナイトがしばしば好ましい。

【0011】上述したクレイのほかに、それらから製造された混合物もまた、たとえば石英、黒雲母、褐鉄鉱、水和雲母、長石等を包含する微量鉱物と同様に使用し得

る。上述した層状鉱物は合成によって製造し得る。しかしながら、多くの場合、層状鉱物は天然に産出されかつ商業的に入手し得るものである。これらは、典型的には、シリケートの加水分解及び水和、頁岩の風化ならびに酸性クレイ、腐植土及び無機酸を初生シリケートに作用させる方法を包含する多数の方法によって製造される。

【0012】本明細書において使用する場合、用語“カチオン”はたとえばヘテロ脂肪族、ヘテロ脂環族又は置換又は非置換ヘテロ芳香族化合物（単環、二環、三環及び多環化合物を包含する）から誘導される正に荷電された化合物として定義される。本発明においては、少なくとも1個の正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなるヘテロ芳香族カチオン又は1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンに関して何等制限はない。本発明において、1よりも大きい結合次数とは部分二重結合及び二重結合を包含する単結合よりも大きい任意の結合として定義される。唯一の条件はそれらが本発明で使用される層状鉱物とカチオン交換し得るということである。

【0013】本発明において使用されるヘテロ芳香族カチオンはオルガノ置換ヘテロ原子とは別の原子上で置換されていても又は置換されていなくてもよく、かつ1個より多いヘテロ原子を含有し得る。したがって、たとえばベンゼン、ナフタリン、アントラセン又はフェナントレン等を包含するC<sub>3-14</sub>芳香族から誘導されたカチオンを包含することは本発明の範囲内であり、また本明細書を通じて使用される用語“から誘導される”は少なくとも1個の骨格構成炭素原子が少なくとも1個のヘテロ原子で置換されることを意味するものである。

【0014】1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ少なくとも1個の正に荷電された原子を含んでなる後者のカチオンはたとえばイミン（シッフ塩基）及びそれらから誘導される任意のイニウムカチオン、たとえばアザ、チア、ホスファ及びオキサ含有カチオンを包含する。したがって、少なくとも1個の正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなるヘテロ芳香族カチオン及び1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンはこゝではイニウム型カチオンと呼ぶことができる。それはこれらのカチオンが三角形平面構造のものであり、四面体構造のものであるオニウム型カチオンとは区別し得るからである。

【0015】本発明において使用されるヘテロ原子については何等制限はなく、これらはしばしばN、P、O及びSからなる群から選定され、好ましくはNである。本発明において使用される少なくとも1個の正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含有するしばしば好ましい

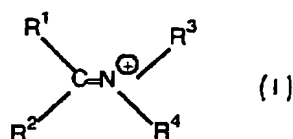
ヘテロ芳香族カチオンの例はピロール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、インドール、プリン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ピラジン、キノキサリン、キナゾリン、アクリジン、フェナジン、イミダゾピリジン、ジピリジル等のN-オルガノ置換塩を包含する。

【0016】オルガノ置換ヘテロ原子上のオルガノ置換基はしばしば $C_{1-25}$ 脂肪族、脂環族又は芳香族基、好ましくは $C_{1-18}$ の基でありそしてしばしばもっとも好ましいカチオンはN- $C_{10-18}$ ピリジニウムカチオンである。これらの代表的な例はN-ドデシルピリジニウムカチオン、N, N'-ジテトラデシルベンズイミダゾリニウムカチオン及びたとえば4-(ジブチルアミノ)-N-ブチルピリジニウムカチオン等のような4-(ジアルキルアミノ)-N-アルキルピリジニウムカチオンを包含する。

【0017】1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ少なくとも1個のヘテロ原子を含んでなるカチオンはしばしばたとえば式：

【0018】

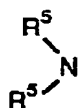
【化6】



【0019】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立的に水素、 $C_{1-20}$ アルキル基、芳香族基、置換ヘテロ原子、又は式：

【0020】

【化7】



【0021】の基であり、 $R^5$ は水素又は $C_{1-10}$ アルキル基であるか、又は $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^1$ と $R^3$ 及び $R^2$ と $R^4$ の少なくとも一組はそれらを連結している原子とともに4-10員の単環式又は二環式環を形成し得る)をもつものを包含する。本発明において使用するにしばしば好ましいカチオンはグアニジン及びアミジンの塩、したがってグアニジニウム及びアミジニウム型カチオンを包含する。代表的な例はN, N, N', N', N'', N''-ヘキサブチルグアニジニウムカチオンのようなヘキサアルキルグアニジニウム塩ならびにここに参考文献として引用する米国特許第5, 132, 423号明細書に記載されるものを包含する。

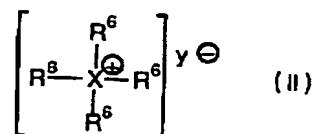
【0022】1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ少なくとも1個のヘテロ原子を含んで

なる他のカチオンの例はピシクロドデセン、ピシクロノネン、ピシクロウンデセン、トリシクロテトラデセン等のような $C_{1-14}$ ヘテロ脂環族アルケンから誘導されるものならびに二環式及びスピロ二環式化合物から誘導され得るものを包含する。

【0023】組成物を大環状オリゴマーを用いて製造する場合には、オニウム型化合物でカチオン交換された層状鉱物を使用し得る。かかるオニウム型化合物はアンモニウム、ホスホニウム及びスルホニウム型塩、たとえば式：

【0024】

【化8】



【0025】(式中、各 $R^6$ は独立的に水素、 $C_{1-20}$ アルキル基又は置換又は非置換芳香族基であるか又は2個の $R^6$ はそれらを連結している原子とともに4-12員の単環式又は二環式環を形成し得るものとし、XはN、P又はSでありそしてyはアニオンであり、しばしばC1又はBrである)をもつものを包含する。少なくとも1個の $R^6$ が、反応性官能基、たとえば不飽和炭素基、カルボン酸誘導体を包含するカルボニル基及びアミン等のような含窒素誘導体ならびにエポキシ基、オルトエステル基等を含有することも本発明の範囲内である。

【0026】使用し得る他のオニウム型カチオンの例はピロリジン、ピベリジン、ピペラジン及びモルホリンの塩ならびにピシクロドデカン、ピシクロノナン、ピシクロウンデカン、トリシクロウンデカン等から誘導されるヘテロカチオンを包含する。正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなる少なくとも1個のヘテロ芳香族カチオン及び/又は1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部ではない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンでカチオン交換された層状鉱物を含有してなる本発明の組成物はさらに該層状鉱物と組み合わせ得る任意の重合体又はオリゴマーとして定義される有機物系をも含有する。しばしばかかる有機物系は大環状オリゴマーならびに線状及び分枝状重合体を包含する。本発明において使用される有機物系については制限はなく、これらは商業的に既知のものでありかつ慣用的に製造される。これらはしばしばポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリアリーレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリスチレン及びそれらから製造される配合物、組成物又は共重合体を包含する直鎖状及び分枝鎖状重合体からなる群から

選定されるものを包含し得る。

【0027】さらにまた、本発明において使用される有機物系はしばしば大環状ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテルポリカーボネート共オリゴマー、ポリエーテルイミドポリカーボネート共オリゴマー及びそれらから製造される配合物、組成物及び共オリゴマーからなる群から選定された大環状オリゴマーを含み得る。さらに、ポリエステル、ポリカーボネート又はポリフェニレンエーテルを含有する有機物系がしばしば好ましい。かかる有機物系の典型的な例はポリ(1, 2-エチレンテレフタレート)、ポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1, 2-エチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレート)等及びそれらの共重合体のようなポリエステル及びビスフェノールAポリカーボネート等のようなポリカーボネート及び2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位又は2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位を含む単独重合体ならびにそれらの共重合体を包含するポリフェニレンエーテルを包含する。また、これらの有機物系のすべては官能基を含まなくてもよく又は当該技術において周知の方法の任意のもの、たとえば当該技術において通常の方法である酸、無水物及びオルトエステル型官能化法によって官能基を付与されたものでもよいことを付記する。

【0028】本発明の層状鉱物は典型的には介在無機アルカリ及び／又はアルカリ土類カチオンを有する負に荷電した層を有する。かかる結果として、負に荷電した層とカチオンとの間に強力な静電的相互作用が生起して、これらの層状鉱物の非極性有機物系中への分散はしばしば困難となる。本発明においては、これらの層状鉱物はたとえばそれらに正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子及び／又は1よりも大きい結合次数をもつ少なくとも1個の結合をもつ芳香族環の一部でない少なくとも1個の正に荷電されたヘテロ原子を含んでなるカチオンを、通常は水及びアルコール及びケトンを包含する水混和性有機溶剤を含む均質分散物中で、作用させることによって製造される。かかる製造法は非極性有機物系中への層状鉱物の分散の困難性を減じるものである。

【0029】層状鉱物を含んでなる組成物はたとえば層状鉱物を重合体と溶融配合／押出処理することによって、又は重合に先立って層状鉱物を低粘度大環状オリゴマー中に混和することによって製造し得る。ここで、低粘度とは約2, 000センチポイズ未満の粘度として定義される。層状鉱物を低粘度大環状オリゴマー中に混和する場合には、重合体はその後通常適当な触媒、たとえば亜鉛、チタン又は錫含有重合触媒、を添加することによって形成される。さらに、本発明における層状鉱物を含んでなる組成物はしばしば組成物の全重量に基づいて約70重量%を超えない、好ましくは約40重量%を超えない、もっとも好ましくは約20重量%を超えない

量で層状鉱物を含む。

#### 【0030】

【実施例の記載】つぎの実施例は本発明をさらに具体的に説明してその理解を容易にするために提示するものである。得られる生成物は<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトル分析及びGPC分析のような慣用の技術によって確認し得る。

#### 実施例1

混和用配合機に水500ml、メタノール200ml及びナトリウムモンモリロナイト(10% $H_2O$  119ミリ当量/100g) 11gを装入した。ナトリウムモンモリロナイトは少量ずつ添加して均質な分散物を製造した。この均質分散物を激しく攪拌し、そしてアミン4.85g(26.2ミリモル)、 $HCl$ の37%水溶液2.64g、 $H_2O$  25ml及びメタノール25mlからなるドデシルアンモニウムクロライドの溶液をこの分散物に全量一度に添加した。白色沈殿が生成し、これを濾過によって回収し、ついで水洗した。得られる洗浄した沈殿を $H_2O$  700ml中に再分散した。得られる洗浄した沈殿物(アンモニウムカチオンでカチオン交換処理されたモンモリロナイト)を濾過により回収し(12.12g)そして真空中で凍結乾燥した。

#### 【0031】実施例2

実施例2では、層状鉱物を実施例1に述べたと同様の方法で、たゞドデシルアンモニウムクロライドの代わりにN-ヘキサデシルピリジニウムクロライドを使用して製造した。正に荷電されたオルガノ置換ヘテロ原子を含んでなるカチオンでカチオン交換処理されたモンモリロナイトを回収した。

#### 【0032】実施例3-4

2基の混和用フラスコの両方に、大環状オリゴマー(共オリゴマーの全重量に基づいてエチレングリコール及びブチレングリコールの5:9.5混合物の環式テレフタレート共オリゴマー) 4.8g及び一方のフラスコ(実施例3)には実施例1に述べたごとくカチオン交換処理したモンモリロナイト(0.20g)をそして他方のフラスコ(実施例4)には実施例2に述べたごとくカチオン交換処理したモンモリロナイト(0.20g)をそれぞれ装入した。得られる混合物を窒素でフラッシング処理し、ついで0.05トルの真空中に110℃で0.5時間乾燥した。ついで、これらのフラスコを190℃に保持された油浴中に装入して混合物を真空中で溶融した。得られる低粘度半透明の液体を190℃で15分間攪拌して大環状オリゴマー溶融組成物を製造した。冷却した後、均質に分散された層状鉱物を含む組成物が固化した。

#### 【0033】実施例5

実施例4において製造された大環状オリゴマー溶融組成物に、重合触媒としてジオクチル錫ジオクトキシド(62 $\mu$ l、0.109ミリモル)を190℃で添加してオ



リゴマーを重合させた。この溶融体は約15秒で粘稠となりそして約2分でカチオン交換処理されたモンモリロナイトを含む固体重合体組成物が生成した。得られる重合された組成物のゲル透過クロマトグラフィー (GPC) によって測定した重量平均分子量 (Mw) は103,000であった。

#### 【0034】実施例6

実施例5に述べたと同様の方法で、たゞしエチレングリコール及びブチレングリコールの5:95混合物からなる環式テレフタレート共オリゴマーの代わりに環式ブチレンテレフタレート単独オリゴマーを使用しかつジオクチル錫ジオクトキシドの代わりにジオクチル2, 2-ジエチル-1, 3-プロピレンジオキシチタネートを重合触媒として使用して組成物を製造した。重合された組成物の重量平均分子量は145,000であった。

#### 【0035】実施例7

本実施例の組成物は実施例6に述べたと同様の方法で、たゞし実施例1で製造されたモンモリロナイトの代わりに実施例2で製造されたモンモリロナイトを使用しかつジオクチル2, 2-ジエチル-1, 3-プロピレンジオキシチタネートの代わりにテトラオクチルチタネートを重合触媒として使用して製造した。得られる重合された組成物の重量平均分子量は139,000であった。

#### 【0036】実施例8

ポリフェニレンエーテル (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位を含有する単独重合体) (20部) 及び実施例2において製造されたモンモリロナイト

(1部) の十分に混和した乾燥配合物を295℃、400rpmで作動している二軸スクリー押出機を使用して約40g/分の供給速度で押出処理した。押出体をペレットに形成し、真空炉中で90℃で乾燥しそして15トン射出成形機上で310℃で試験片を射出成形した。これらの組成物は室温で $13.9 \times 10^9$  ダイン/cm<sup>2</sup> の剪断弾性率を示し、この数値は未変性のモンモリロナイトを使用して製造された組成物と比較して29%の増加である。オニウム塩変性モンモリロナイトを使用して製造された組成物の剪断弾性率は15%だけの改善を与えた。

#### 【0037】実施例9

本実施例の組成物は実施例8に述べたと同様の方法で、たゞしポリフェニレンエーテルの代わりにポリ (1, 4-ブチレンテレフタレート) 粉末を使用しかつ押出温度を約260℃として製造した。得られる押出体をペレットに形成し、空気循環炉中で120℃で4時間乾燥しそして30トンの射出成形機上で成形した。この組成物は $97.2 \times 10^3$  の重量平均分子量を有していた。これに対し、ドデシルアンモニウムカチオン変性層状鉱物を使用することによって製造された組成物は $84.6 \times 10^3$  の重量平均分子量を有していた。

【0038】下記の表に示すデータは本発明によって得られる予想外のすぐれた性質を実証するためのものである。すべての試料は上記の実施例に述べた方法と同様の方法で製造したものである。

表 1

試料番号	有機物系 <sup>a</sup>	層状鉱物 <sup>b</sup>	カチオン <sup>c</sup>	T℃	剪断弾性率 <sup>d</sup>
1	PBT	なし	なし	60	4.59
				150	0.86
				200	0.51
2	PBT	M	Na+	60	5.74
				150	1.13
				200	0.666
3	PBT	m	Na+	60	7.88
				200	0.87
4	c-PBT	M'	DDA	60	6.80
				150	1.79
				200	0.82
5	PBT	M	DDA	60	9.04
6	PBT	m	DDA	60	15.6
7	PBT	M	DDA	200	0.88
8	PBT	m	DDA	200	1.38
9	PBT	M	HDA	60	9.8
				200	0.97
10	PBT	M	HDP	60	8.27
				200	0.85
11	PPE	なし	なし	25	10.2
12	PPE	M	Na+	25	10.8

1 3 P P E M  
1 4 P P E M

H D A 2 5 1 2 . 4  
H D P 2 5 1 3 . 9

注：

<sup>a</sup> P B T=ポリ（1，4-ブチレンテレフタレート）；  
c-P B T=大環状ブチレンテレフタレートオリゴマーの  
開環重合によってその場で製造された重合体；P P E=  
ポリフェニレンエーテル。

【0039】<sup>b</sup> M=モンモリロナイト、有機物系の全重量の5%。

m=モンモリロナイト、有機物系の全重量の15%。

M'=有機物系の全重量の4%。

<sup>c</sup> N a +=対照試験；D D A=ドデシルアンモニウムカチオン；  
H D A=ヘキサデシルアンモニウムカチオン；  
H D P=N-ヘキサデシルピリジニウムカチオン。

【0040】<sup>d</sup> = (10<sup>9</sup> ダイン/cm<sup>2</sup>)。

表 2

試料番号	有機物系 <sup>e</sup>	層状鉱物 <sup>f</sup>	カチオン <sup>g</sup>	Mw <sup>h</sup>
1	P P E	なし	なし	74.0
2	P P E	M	N a +	72.9
3	P P E	M	D D A	61.9
4	P P E	M	T D A	67.6
5	P P E	M	H D A	62.2
6	P P E	M	T D P	65.2
7	P P E	M	H D P	67.0
8	P B T	なし	なし	104.0
9	P B T	M	N a +	94.9
10	P B T	m	N a +	92.9
11	P B T	M	D D A	84.6
12	P B T	m	D D A	74.3
13	P B T	M	H D P	97.2

注：

<sup>e</sup> =表1に定義したとおり。

【0041】<sup>f</sup> =表1に定義したとおり。

<sup>g</sup> =表1に定義したとおり。T D P=N-テトラデシル  
ピリジニウム；N a +=対照試験。

<sup>h</sup> =重量平均分子量×10<sup>3</sup>。

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・ロバート・キャンベル  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ  
トン・パーク、ペパー・ホロウ、41番

(72)発明者 テレサ・コステ・ジョーダン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ  
トン・パーク、リンカーン・アベニュー、  
8番

(72)発明者 ケビン・シングタオ・ダイ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ  
トン・パーク、カールトン・オックス、3  
番